

1/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0001306697

WPI ACC NO: 1977-45279Y/

Photosensitive printing plates prodn. - with a sensitive layer contg. binder, polymerisable monomer, and a photosensitizer system contg.

anthra-(9,1-cd)-azole(2) and aminobenzenes

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Patent Family (10 patents, 7 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
BE 849869	A	19770624				197726 B
DE 2558813	A	19770707	DE 2558813	A	19751227	197728 E
NL 197614408	A	19770629				197728 E
JP 52082415	A	19770709				197734 E
FR 2336708	A	19770826				197743 E
CA 1058943	A	19790724				197933 E
GB 1576217	A	19801001				198040 E
JP 1984033893	B	19840818				198437 E
DE 2558813	C	19841031	DE 2558813	A	19751227	198445 E
NL 182755	B	19871201				198751 E

Priority Applications (no., kind, date): DE 2558813 A 19751227

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
BE 849869	A	FR			
CA 1058943	A	EN			

Alerting Abstract BE A

Photosensitive copying materials contain (a) ≥ 1 unsatd. cpd. contg. ≥ 2 polymerisable double bonds, (b) ≥ 1 polymeric binder and (c) a photoinitiator system comprising (i) ≥ 1 cpd. of formula (I) (where $R_0 = O$, S or NR_1 ; $R_1 = H$, 1-6C (un)satd. hydrocarbon gp.; 1-6C (un)satd. hydrocarbon gp. substd. by OH, alkoxy, alkoxy carbonyl, acyl, acyloxy and/or halogen; 7-10C aralkyl gp.; 2-18C acyl gp.; or a polyalkylene oxide gp. $-(CaH_2a-O)_n-CaH_2a-OH$ or $-(CaH_2a-O)_n-CaH_2a-OCH_3$ in which $a = 2-4$ and $n = 1-10$; and $R_2 = H$, alkoxy, 1-6C alkyl or halogen; and (ii) ≥ 1 cpd. of formula (II) (where $R_3 = 1-6C$ alkyl gp.; $R_4 = 1-6C$ alkyl gp.; $R_5 = H$, 1-6C alkyl, 1-4C alkoxy, 6-12C aryl or dialkylaminostyryl gp.; and $x = 0$ or 1).

The photoinitiator system I/II has good compatibility and solubility in the binder/monomer system and does not exude or crystallise on storage. The compsns. are pref. applied to substrates such as aluminium sheet in the prodn. of printing plates. Suitable binders (a) are e.g. solvent soluble polyamides, polyvinyl acetate, acrylic resins, etc. The monomer (b) may be e.g. esters of (meth)acrylic acid with di-, tri- or tetraethylene glycol, trimethylolpropane, glycerine, etc; and monomers contg. urethane gps.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: PHOTSENSITISER; PRINT; PLATE; PRODUCE; SENSITIVE; LAYER; CONTAIN; BIND; POLYMERISE; MONOMER; SYSTEM; ANTHRA; CD; AZOLE

Class Codes

(Additional/Secondary): C08F-002/50, G03C-001/68, G03F-007/10 --

File Segment: CPI; EngPI

DWPI Class: A25; A89; E13; G05; G06; P83; P84

BEST AVAILABLE COPY

Manual Codes (CPI/A-M): A02-A09; A12-L01; A12-L02B; A12-W07C; E06-D18;
E06-E05; E06-F05; E10-B01A; E10-B02A; E10-B04A; G05-A; G06-D05; G06-F03D

BEST AVAILABLE COPY

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—82415

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和52年(1977)7月9日
G 03 C 1/68 103 B 1 6906—27
C 08 F 2/46 116 A 415 7265—27
G 03 F 7/02 26(3) A 22 7342—45 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭協力作用を有する光開始剤系を含む感光性複写組成物

タウヌス・エルプセンアツカー
37

⑮特 願 昭51—160861

⑯出 願 人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシヤフト

⑰出 願 昭51(1976)12月27日

ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン80

優先権主張 ⑱1975年12月27日 ⑲西ドイツ国
⑳P2558813.0

㉑代 理 人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ 外1名

㉒発 明 者 ヴェルナー・フラス
ドイツ連邦共和国ナウロート・

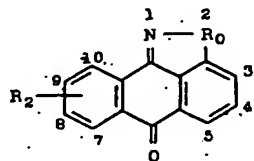
明 細 書

1 発明の名称

協力作用を有する光開始剤系を含む感光性複写組成物

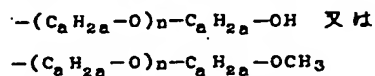
2 特許請求の範囲

1. ポリマー結合剤少なくとも1種、付加重合可能な二重結合を少なくとも2個有するエチレン系不飽和化合物少なくとも1種及び光開始剤系から成る感光性複写組成物において、使用される光開始剤系が少なくとも2つの成分a及びbから成り、その際成分aは一般式I:



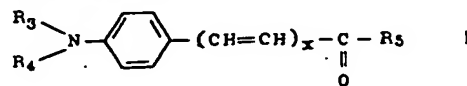
〔式中 R₀ は O、S 又は NR₁ を表し、R₁ は水素、炭素原子数 1～6 の飽和又は不飽和な置換炭化水素基、炭素原子数 1～6 の飽和又

は不飽和炭化水素基（これはヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基及び／又はハロゲン原子により置換されている）、炭素原子数 7～10 のアルアルキル基、炭素原子数 2～1.8 のアシル基又は一般式:



〔式中 a = 2～4、及び n = 1～10〕のポリアルキレンオキシド基を表わし、R₂ は水素、アルコキシ基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、又はハロゲン原子を表す〕の化合物の少なくとも1種であり、

成分bは一般式II:



〔式中 R₃ は炭素原子数 1～6 のアルキル基を表し、R₄ は炭素原子数 1～6 のアルキル基を表し、R₅ は水素、炭素原子数 1～6 の

アルキル基、アルコキシ基（そのアルキル基は炭素原子1～4個を有する）、炭素原子数6～12のブリール基、又はジアルキルアミノステリル基を表し、 x は0又は1を表す）の化合物の少なくとも1種である、ことを特徴とする協力作用を有する光開始剤系を含む感光性複写組成物

2. 式Ⅰの化合物と式Ⅱの化合物との重量比が2:98～98:2の範囲内で可変である特許請求の範囲第1項記載の感光性複写組成物
 3. 支持材上に処理された感光層の形で存在する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の感光性複写組成物
 4. 溶剤中の溶液の形で存在する特許請求の範囲第1項又は第2項記載の感光性複写組成物
3. 発明の詳細な説明

本発明は、固体層の形でか又は液体コンパウンドとして工業的に使用することができ、かつ実験に少なくとも1種のポリマー結合剤、少なくとも1種のエチレン系不飽和重合可能な化合

物及び少なくとも2種の光開始剤から成る光開始剤系から成る新規感光性複写組成物に関する。

本発明による「重合可能なエチレン系不飽和化合物」とは付加重合可能な低分子多官能性モノマー並びに多数の光架橋可能な不飽和高分子化合物を意味する。

この化合物の多くは不飽和化合物の光重合用光開始剤として記載されている。

すなわち、例えばカルコン、芳香族ケトン又はジケトン、アントラキノン系又はフェナントレンキノンの多核キノン、ベンゾアントロン誘導体又はアザベンゾアントロン誘導体、芳香族ニトロ化合物、ヘテロ環式6員化合物、例えばアクリジン、フェナジン、キノキサリン、キナゾリン、ビリリウム化合物及びチアビリリウム化合物、ヘテロ環式5員化合物、例えばベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、又はベンゾイミダゾール、及び有機染料例えばエオシン、メチレンブルー又はフクシンは光開始剤とし

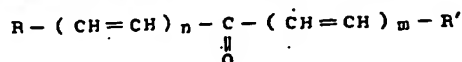
て使用することが公知である。

これらの分子の構造によれば、これらの光開始剤はほとんど特殊な層として使用することができるにすぎず、他の重合可能な組成物の形で使用した場合には実際にその作用効果を失う。

多くの場合高度の架橋度を得るためには、多量の開始剤を使用する必要があるが、この場合開始剤の装入は、感光性複写組成物への可溶性によつて限定される。

その相溶性の欠如は、複写組成物が貯蔵又は輸送の好ましくない条件下に実際に種々の温度に曝された場合に観察される。この条件下にあつては光開始剤が溶出及び／又は結晶し、その結果感光性が損なわれ、場合によつては感光性層の付着性が著しく減少した実際に複写組成物の寿命を減少させる。

ビニル又はビニリデン基を有するモノマーを含有する複写組成物に光開始剤として式：

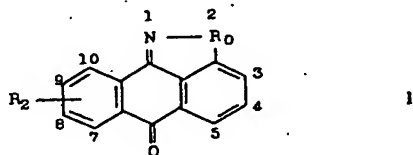


の不飽和ケトンを使用することは西ドイツ特許出願公開第2060575号公報から公知である。この種の化合物のみを含む層の感光性は比較的多量に使用した場合にも十分でなく、また西ドイツ特許第1137625号明細書から適当な光伝導体であることが知られている特殊な化合物、例えば電子供与体作用を示す基を含有する濃度に置換された多核ヘテロ環式化合物と組合せて使用した場合にも、電気メッキ浴に対して耐食性でなければならぬフォトレジスト材料における高架橋度と組合せられた高感光性に関する要求を満足しない。

本発明の目的は複写組成物の他のすべての成分と良好な相溶性を有する極めて有効な光開始剤系を得ることにあり、この光開始剤は特に低分子量のモノマーアクリレート及びアルキルアクリレートの光重合に適しておりまた本発明による複写組成物に、特殊な条件下において高架橋度と組合せられた極めて良好な感光性を提供する。

ところで結合剤及びモノマーアクリレート又はアルキルアクリレートの他に、光開始剤として一般式(I) (後記) に相応する化合物を含む複写組成物の感光性は、カルボニル基がp-ジアリルアミノアリアル基に直接又はビニル基を介して結合している式II (後記) により表される化合物型の第2光開始剤を付加することによつて協力的作用的に増大し得ることが判明した。

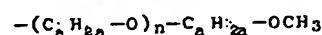
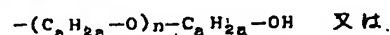
本発明は、ポリマー結合剤少なくとも1種、付加重合可能な二重結合を少なくとも2個有するエチレン系不飽和化合物少なくとも1種及び光開始剤系から成る感光性複写組成物に関し、該組成物は使用される光開始剤が少なくとも2つの成分a及びbから成り、その際成分aは一般式I:



(式中 R_3 は炭素原子数1~6のアルキル基を表し、 R_4 は炭素原子数1~6のアルキル基を表し、 R_5 は水素、炭素原子数1~6のアルキル基、アルコキシ基(そのアルキル基は炭素原子1~4個を有する)、炭素原子数6~12のアリール基、又はジアルキルアミノステリル基を表し、 x は0又は1を表す)の化合物の少なくとも1種である、ことによつて特徴づけられる。

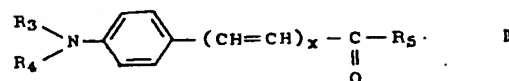
6-オキソアントラ(1,9-cd)ピラゾール-2(6H)型(式I: $R_0 = NR_1$)に相当する化合物は、2一位(= R_1)で水素、炭素原子数1~6、有利には2~4の非置換の低級アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、有利にはエトキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基又はハロゲン、有利には塩素又は臭素によつて置換されているか、又は炭素原子数1~6、有利には2~4の置換アルキル基(炭素原子の数を示す1~6は置換アルキル基中に直鎖状で配

〔式中 R_0 はO、S又は NR_1 を表し、 R_1 は水素、炭素原子数1~6の飽和又は不飽和非置換炭化水素基、炭素原子数1~6の飽和又は不飽和炭化水素基(これはヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基及び/又はハロゲン原子により置換されている)、炭素原子数7~10のアルキル基、又は炭素原子数2~18のアシル基又は一般式:



(式中 $a = 2 \sim 4$ 、及び $n = 1 \sim 10$) のポリアルキレンオキシド基を表し、 R_2 は水素、アルコキシ基、炭素原子数1~6のアルキル基、又はハロゲン原子を表す)の化合物の少なくとも1種であり、

成分bは一般式II:



されている)によつて置換されていてもよい。

2一位における他の適当な置換分は、アリル基、炭素原子数7~10のアルキル基、有利にはベンジル基又はトルイル基、又は炭素原子数2~18のアシル基である。アシル基のうちアセチルからステアシルまで、ベンゾイル、メトキシベンゾイル、エトキシベンゾイル、メチルベンゾイル、ベンゾスルホニル又はトシルが好ましい。

アントラセン基本構造(式I: $R_0 = O$ 、S、 NR_1)の6員環における置換分 R_2 は7-、8-、9-又は10一位、有利には10一位にあつてよく、また水素、ハロゲン、有利には塩素又は臭素、又はアルコキシ基、有利にはメトキシ基又はエトキシ基、又は炭素原子数1~6のアルキル基、有利にはメチル基又はエチル基であつてよい。

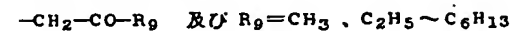
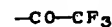
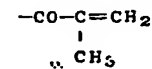
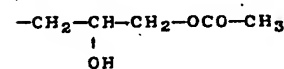
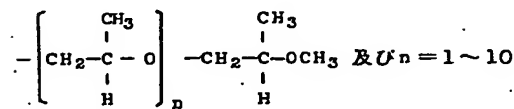
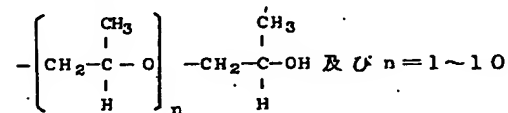
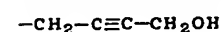
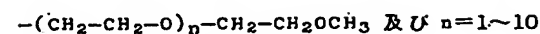
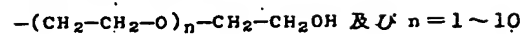
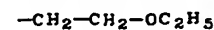
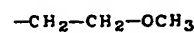
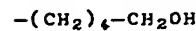
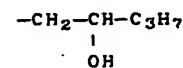
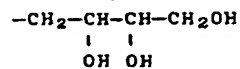
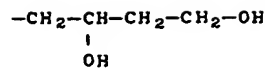
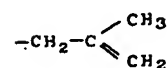
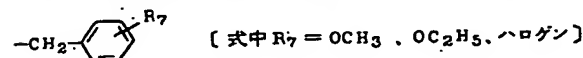
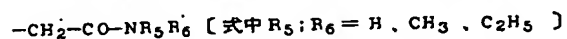
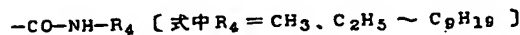
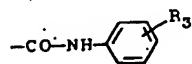
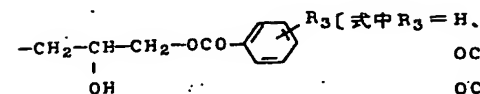
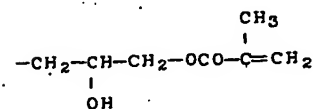
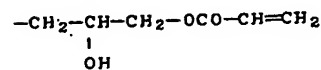
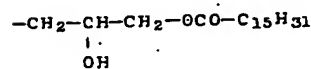
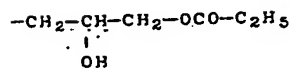
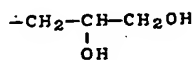
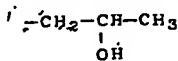
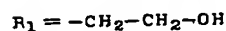
式IIの型の化合物における R_3 及び R_4 の適当な置換分は、炭素原子数1~6、有利には1~4の非置換の低級アルキル基であり、これは直

鎖又は分枝鎖で配置されており、 R_3 及び R_4 は同一又は異なつていてもよい。

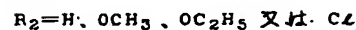
R_5 における置換分は、水素、炭素原子数 1~6、有利には 1~4 の低級アルキル基、アルコキシ基、有利にはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、プロポキシ基又はブトキシ基、炭素原子数 6~12 のアリール基、有利にはフェニル基、又は置換アリール基、有利にはトリル基、ジアルキルアミノフェニル基、又はアニシル基、又はジアルキルアミノステリル基であつてよい。

x は 0 又は 1 であり、有利には 0 である。

式 1 (R_0 は $N-R_1$ である) に相応する化合物は、2 位における置換分として下記の任意の基を含んでいてもよい：



及び



下記の化合物は式 1 の型の化合物として有利に使用される：

第 1 表

化合物番号	置換分 R_0	置換分 R_1	置換分 R_2
1	1	O	H
1	2	S	H
1	3	NR_1	H
1	4	NR_1	$CO-C_6H_5$
1	5	NR_1	$CO-C_6H_4 \cdot p-OCH_3$
1	6	NR_1	$CO-C_{17}H_{35}$
1	7	NR_1	$CO-C_7H_{15}$

I 8	NR ₁	CO-C ₃ H ₇	H
I 9	NR ₁	CO-C ₂ H ₅	H
I 10	NR ₁	CO-CH ₃	H
I 11	NR ₁	SO ₂ -C ₆ H ₄ -p-CH ₃	H
I 12	NR ₁	n-C ₄ H ₉	H
I 13	NR ₁	i-C ₄ H ₉	H
I 14	NR ₁	アリル	H
I 15	NR ₁	ベンジル	H
I 16	NR ₁	CH ₂ -COOC ₂ H ₅	H
I 17	NR ₁	CH ₂ -CO-C ₆ H ₅	H
I 18	NR ₁	CH ₂ CH(OH)CH ₂ CH ₃	H
I 19	NR ₁	H	OC ₂ H ₅
I 20	NR ₁	CO-C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅
I 21	NR ₁	CO-C ₆ H ₄ -p-OCH ₃	OC ₂ H ₅
I 22	NR ₁	CO-C ₁₇ H ₃₅	OC ₂ H ₅
I 23	NR ₁	CO-C ₇ H ₁₅	OC ₂ H ₅
I 24	NR ₁	CO-C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
I 25	NR ₁	CO-CH ₃	OC ₂ H ₅
I 26	NR ₁	ベンジル	OC ₂ H ₅
I 27	NR ₁	CH ₂ -CO-O-C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅

I 28	NR ₁	CH ₂ -CO-C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅
I 29	NR ₁	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	OC ₂ H ₅
I 30	NR ₁	H	C ₂
I 31	NR ₁	CH ₂ -CH(OH)CH ₂ CH ₃	C ₂
I 32	NR ₁	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ C ₂	C ₂
I 33	NR ₁	CO-CH ₃	C ₂

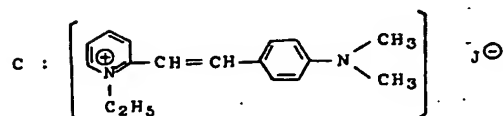
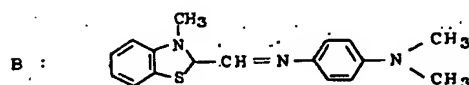
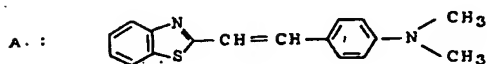
第 II 表

化合物番号	置換分 R ₃ R ₄	置換分 R ₅	x
I 1	CH ₃ CH ₃	p-C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	0
I 2	CH ₃ CH ₃	OCH ₃	0
I 3	CH ₃ CH ₃	OCH ₂ CH ₃	0
I 4	CH ₃ CH ₃	O-i-C ₃ H ₇	0
I 5	CH ₃ CH ₃	OC ₄ H ₉	0
I 6	CH ₃ CH ₃	CH ₃	0
I 7	CH ₃ CH ₃	C ₂ H ₅	0
I 8	CH ₃ CH ₃	i-C ₃ H ₇	0
I 9	CH ₃ CH ₃	C ₆ H ₅	0
I 10	CH ₃ CH ₃	H	0
I 11	CH ₃ CH ₃	CH≡CH-C ₆ H ₄ -p-N(CH ₃) ₂	1
I 12	CH ₃ CH ₃	C ₆ H ₅	1
I 13	CH ₃ CH ₃	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	1
I 14	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	0
I 15	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	p-C ₆ H ₄ ·N·(C ₂ H ₅) ₂	0

協力作用の機構はいまだ知られていない。しかし驚くべきことには本発明により式 I に相応する化合物を式 II の化合物と結合することによつて、ある場合には描かれた 1 個以上の等級によつて、例えば階段模の完全に再生された段の数によつて使用された各成分の個々の合計を凌駕する著しく増大された感光性が得られることが判明した。

式 II のすべての化合物が p-ジアルキルアミノフェニル基を含むとはいえず、この基のみの存在がこの種の化合物に関する協力作用を予測せしめるには不十分である。

このことは、例えば化合物 I 18 が下記の化合物 A、B 又は C と組合せられた場合協力作用を有する光開始剤を生じないという事実によつて証明される。化合物 I 18 の作用効果はこれらの化合物 (A、B) によつては増大されないか、又は化合物 (C) の場合にはむしろ減少する。



従つて式 II の化合物と結合した場合に式 I の化合物の光開始剤作用が著しく増大することは更に予測することができない。

協力作用は、下記の実施例 4 から明らかのように、すべての混合比において明らかに得られる。

本発明で使用された式 I の化合物と式 II の化合物との重量比は、2 : 98 ~ 98 : 2 の広い範囲内で可変である。80 : 20 及び 20 : 80 の割合が有利であり、この範囲内では 40 : 60

～60:40の比が挙げられる。

本発明による複写組成物は基本成分として結合剤、液体及び／又は固体の重合可能な有機化合物、及び式Ⅰと式Ⅱに相応する上記型の光開始剤混合物から成る。

適当なモノマーはエチレン系の不飽和化合物、例えば市販のアクリル及びメタクリル酸エステル、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びポリエチレングリコールのもの、及びトリメチロールエタン及びトリメチロールプロパンのもの、更にジグリセロールジアクリレート、グアヤコールグリセロールエーテルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、2,2-ジメチロールブタノール-(3)-ジアクリレート、米国特許第3261686号に記載されているような不飽和ペンタエリトリットエステル、米国特許第3380831号明細書によるトリメチロールプロパン、アルキレンオキシド及びアクリル酸又はメタクリル酸の反

るのに適している。ポリビニルシンナメート及び、不飽和エステルのブレポリマー、例えばジアリルイソフタレートのブレポリマー、又は西ドイツ特許出願公開第2203732号公報に記載されたポリマーのアリルイミド、及び米国特許第2902710号明細書による線状ビニリデン基を含むポリ酢酸ビニル。

市販の又は有利には人工のモノマーを使用する場合、これらは通常、熱により誘導される重合を阻止するため少量(約50～100ppm)の開始剤を含む。

本発明による複写組成物は極端な貯蔵条件下にあつても劣化を生ぜしめないために、開始剤の量を使用したモノマーの重量に対して1%増加することができる。

下記の化合物は熱開始剤として使用することができる: α -メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換又はアリール置換されたキノン及びヒドロキノン、3級ブチルカタコール、ビロガロール、樹脂酸銅、ナフチルアミジ、

特開昭52-82415(5)

応生成物、及び水酸基を含むポリエステルのアクリレート及びメタクリレートである。本発明による光重合体層に使用するのに適した化合物及び他のモノマーは例えば米国特許第2760863号及び同第3060023号明細書に記載されている。

西ドイツ特許出願公開第2064079号公報から公知のウレタン基含有モノマー及び西ドイツ特許出願公開第2361041号公報から公知のビウレット基含有モノマーは同様に使用可能である。

この化合物のリストから明らかなように、本発明はいくつかの特殊な重合可能なモノマーの使用に限定されるものではないが、モノマーが少なくとも2個のエチレン性不飽和箇所を有しかつ付加重合可能であることを必要とする。多不飽和の高分子化合物を使用する場合、該化合物は光架橋可能であるか或いは低分子モノマーと付加重合可能でなければならない。例えば下記の不飽和化合物は感光性複写組成物に使用す

β -ナフトール、塩化銅(Ⅰ)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、ビリジン、ニトロベンゼン及びジニトロベンゼン、p-トルキノン、クロロアニル、及びチアジン染料、例えばチオニンプル-0。

更に光重合可能な複写組成物は、公知方法で1種以上の結合剤、例えば溶剤可溶性ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリメチル(メタ)-アクリレート、ポリビニルブチラール、セルロースエーテル又はセルロースエステル、ポリアルキレンエーテル、グリコールと二塩基性酸との縮合重合体、ステレンと無水マレイン酸との共重合体(これはアルカリ溶液に可溶であるか、或いは少なくとも膨張可能又は軟化可能である)、西ドイツ特許出願公開第2064080号公報によるエチレンと無水マレイン酸又はアルキルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、西ドイツ特許出願公開第2363806号公報によるステレン、アルキルメタクリレート及びメタクリル酸のターポリマー、西ドイツ特

特許出願公開第2027466号公報による、メチルメタクリレートとN-(p-トルエンスルホニル)-カルバミン酸-(β -メタクリルオキシ)-エチルエステルの共重合体、更にマレイン酸樹脂、テルペンフェノール樹脂及び他のものから成る。

水性アルカリ現像液は現像処理にしばしば使用されることから、アルカリ可溶性であるか又は水性アルカリ溶液に軟化可能の結合剤が有利である。この種の結合剤の例はステレンと無水マレイン酸との共重合体及びアルキルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、ステレン、アルキルメタクリレート及びメタクリル酸とのターポリマー、マレイン酸樹脂及び西ドイツ特許出願公開第2205046号公報に記載されている共重合体である。

更に可塑剤、接着促進剤、水素供与体、酸素吸収剤、染料、顔料、発色剤、UV-吸収物質及び感度調整剤を、本発明による複写組成物に添加することもできる。

第3827908号明細書に記載されているもの、更に西ドイツ特許出願公開第2028773号公報によるヘテロ環式メルカプタン、西ドイツ特許出願公開第2448821号公報によるメルカプトアルカン酸アニリド及び西ドイツ特許出願公開第2448850号公報によるメルカプトアルカン酸エステル。

公知方法で使用するこのできる適当な水素供与体は例えば脂肪族エーテル基を含む物質又は環状 β -ジカルボニル化合物である。場合によつては結合剤又は重合可能の物質にこの作用を負わせることもできるが、この場合該物質は不安定な水素原子を含むことを前提とする。

更に本発明による光重合可能な複写組成物は染料及び/又は顔料を含んでいてもよく、これはコントラストを高めるため又は層を固化するために加えることができる。適当な染料は例えば米国特許第3218167号及び同第3884893号明細書に記載されている。

本発明による感光性複写組成物は更にハレー

これらの添加剤の種類及び量は、複写組成物が意図されている適用分野によつて決定される。更に添加した物質は、開始処理に必要とされる化学光線が過度に吸収されないように、従つて複写組成物の実際の感光性が減少しないよう配慮する必要がある。

適当な可塑剤は例えばジブチルフタレート、ジイソオクチルアジベート、ニトレートエステル、アルキル及びアリールホスフェートエステル、塩素化パラフィン、グリコール及び脂肪族ポリオールである。高い大気湿度で良好な貯蔵性を確保するためには水に不溶性の可塑剤を使用することが好ましい。

接着促進剤は、感光性複写組成物が過度に露光されるすべての場合に、例えばこれをフォトレジスト物質として使用すべき場合に添加される。下記の接着促進剤は有利であることが判明した：モノマー又はポリマーの有機シラン、窒素含有ヘテロ環式化合物、例えば米国特許第3645722号、同第3622234号及び同

シモン止めフィルターとして作用するUV-吸収剤を含んでいてもよい。適当な無色化物質は例えば西ドイツ特許出願公開第2243182号公報に記載されている。

本発明の範囲内では感光性複写組成物の基本成分は次の割合であることが好ましく、この場合%は重量%でありまた組成物の全固体含有量に対して計算したものである。

結合剤	15~99%
モノマー	1~75%
光開始剤混合物	0.1~10%
水素供与体	0.5~10%
可塑剤	0.0~15%
接着促進剤	0.0~15%
染料又は顔料	0.0~30%

工業用としては、本発明による感光性複写組成物を溶液又は分散液の形で、例えば使用者自身が特殊な支持材に施すことのできるいわゆるフォトレジスト組成物として使用することができ、この処理は例えば化学的ミリング、印刷

同紙又はステンシアル調整又はプレート、スクリーン印刷ステンシル及び同様のものの製造に常用の処理であり、引続き乾燥、露光及び像に応じた現像を実施する。この場合感光性複写組成物の各成分は適当な溶剤中に溶解されている。適当な溶剤はアルコール、ケトン、エステル、エーテル、アミド、炭化水素及び同様のものである。グリコール又はケトアルコールの部分エーテルは特に有用な溶剤であることが判明した。しかし溶剤の選択は実際に、選択された結合剤によつて決定される。

更に本発明による感光性複写組成物はベース材上に配膜された固体の光重合可能な層の形で売買することができ、これは印刷版、浮彫り像、防食材、ステンシル、マトリックス、スクリーン印刷版、単複写及び同様のものを製造するのに使用される。特に重要な使用分野は、平版印刷、レリーフ印刷又は凹刻印刷用の貯蔵可能なプレセンスタイズド印刷板としての使用である。

感光性複写組成物は、露光中大気中の酸素の作用から保護することが好ましい、それというのも酸素は層内にラジカルを形成せしめ、これを不活性化する傾向を有するからである。この種の酸素の排除は例えば西ドイツ特許出願公開第1572153号及び同第2036585号公報に記載されているようにして酸素不透過性の障壁層を設けることによつて簡単に達成することができる。

感光性複写組成物が、光化学架橋反応可能な高分子化合物を含む場合、架橋は低分子アクリレート又はアルキルアクリレートによつてはまったく又はほとんど生じず、このような障壁層は必要でない、それというのもこの場合光架橋は、酸素の存在する場合にも、露光個所と未露光個所では所望の差異で生じるからである。

本発明による感光性複写組成物で得られた記録材料は、適当な支持材上に又は受容シート上に像を作るために使用できると共に、印刷版、スクリーン、フォトレジスト及び同様のものと

ベース材は本発明による組成物で適当な有機溶剤又は溶剤混合物から、カスティング、スプレー又は浸漬法によりコーティングされる。

適当な支持材は例えばマグネシウム、亜鉛、銅、機械的、化学的又は電気化学的に粗面化されたアルミニウム、陽極化されたアルミニウム、スチール並びにポリエステル又はアセテートフィルム、ペルロン(Perlon) ガーゼ等であり、その表面は必要に応じて前処理することができる。ベース材は最終的な支持材としてか又は感光性複写組成物をはり合せ処理により被処理材に移転させる中間支持材として供給することができる。例えば数10 μ mの厚さの薄い光重合体層を処理すべき場合には、本発明による複写組成物を溶解することなく例えば3本ロールミル中で捏和し、次いで圧力30000~50,000 kp及び温度90℃で1分間支持材上にプレスすることにより実施可能である。

架橋処理をエチレン系不飽和モノマーの重合によつてのみ行う場合には、通常本発明による

して使用可能な浮彫り像を製造するのに使用することもできる。更に本発明による感光性複写組成物は、表面保護用として使用することのできるUV-硬化ラッカーを製造するのに、或いは物理的に乾燥せずまた化学的に架橋しない、酸素により交叉結合を形成するUV-硬化印刷インキを製造するのに使用可能である。乾燥は光化学処理により行ない、従つて簡単であり、生体学的に安全である。

印刷版、スクリーン、防食材及び同様のものは、本発明による適当な複写材料から常法で、例えば適当なオリジナルの下方で露光した後その可溶性部分を維持する像不存部位を、適当な溶剤例えばアルカリ水溶液で処理して除去することにより製造することができる。

また現像は他の方法で、硬化した像存在部位と、硬化されない像不存部位との物理的差異、例えば融点の差、固着度の差、接着度の差、光学透明度の差等を利用して実施することができる。

次に本発明を実施例に基づき詳述する。他に記載しない限り、すべての量は重量である。重量部と容積部との関係は ρ と ω との関係と同じである。

例 1

メチルメタクリレート 85.8重量部とメタクリル酸 140.0重量部
ル酸 12.5重量部とから成る、平均分子量
3500.0及び酸価 86の共重合体

ペンタエリトリットトリアクリレート 140.0重量部

トリ-(4-(メチルフェニルアミノ)-フェニル)-メチルアセテート 1.5重量部

を、エチレングリコールモノエチルエーテル

1400.0重量部に溶かす。

上記組成の一連の溶液を調製し、その各々に開始剤 7.0重量%、又は式 I に相応する開始剤 3.5重量部と式 II に相応する開始剤 3.5重量%とから成る混合物を加える。

この溶液を濾過し、次いで毎分 100 回転で電気化学的に粗面化されたアルミニウム箔上に回転塗布し、乾燥する。

乾燥後この試料プレートに、水 267.0重量

部中にカルボキシメチルセルロース 2.0重量部、カンシヨール 1.0重量部、サポニン 1.0重量部及びソルビン酸 0.12重量部を含む水溶液を、乾燥層が 1 μ 当たり約 0.6 ρ の重量を有するようになす。次いで各サンプルを減度照明 0.05 ~ 3.05 及び減度増加 0.15 の 21 段ハーフトーン板 (コダック社: "Photographic Step Tablet" No. 2) の下方で 2 分間露光した。使用した光源は 8,000 W 「キセノコープ」 (Xenokop) スポットアーク灯 (間隔: 72 cm) である。

像不存在箇所を除去するため、プレートを、水 1.00重量部中のメタ珪酸ナトリウム九水合物 1.5重量部、ポリエチレングリコール 6000 0.3重量部、レブリン酸 0.06重量部及び水酸化ストロンチウム八水合物 0.03重量部から成る、pH 11.9 の現像剤で 30 秒間擦り、水で濯ぎ洗う。

複写層をこうして処理した場合、コダック社製階段模の完全に再生された段は開始剤又はテ

ストされた開始剤混合物の初期活性の尺度である。すなわち再生された段の数が多いほど実際の感光性は高い。

次の第 III 表はテストされた開始剤組成物の各々における階段模が完全に再生された段の数を挙げたものである。この場合露光する部分的に着色された移行段は除外している。階段模の 2 つの露光する段の感光性は $\sqrt{2}$ だけ異なる。階段模の段 0 は光学濃度 0.05 に相当する (フィルム材の固有吸収度)。

第 III 表

I 型	開始剤 II 型	テスト番号	段の数
I 9		1	1
I 14		2	1
I 15		3	3
	II 1	4	1
	II 3	5	0
	II 6	6	0
	II 9	7	0

	15	8	1
1 9	1	9	7
1 9	3	10	8
1 9	6	11	9
1 9	9	12	6
1 9	15	13	3
1 14	1	14	6
1 14	3	15	10
1 14	6	16	10
1 14	9	17	7
1 14	15	18	5
1 15	1	19	8
1 15	3	20	8
1 15	6	21	8
1 15	9	22	9
1 15	15	23	4

例 2

本例は式 I の特殊な化合物 (化合物番号 I 18) に対する式 II の種々異なる化合物の影響力を示すものである。

メチルメタクリレート8.5重量部とメタクリル酸1.5重量部とから成る、平均分子量43000及び酸価86の共重合体

トリメチロールエタントリアクリレート 140.0重量部

2,4-ジニトロ-6-クロル-ベンゼンジ
アゾニウム塩を2-メトキシ-5-アセチル
アミノ-N-シアノ-エチル-N-ヒドロキ
シ-エチルアニリンとカップリングさせること
によつて得られたブルー-アゾ染料

をエチレングリコールモノエチルエーテル1400.0
重量部に溶かす。

この一連の溶液を製造し、その各々に開始剤
5.0重量部、又は式I 18に相当する開始剤2.5
重量部及び式IIに相当する開始剤の1つ2.5重
量部を加える。

溶液を濾過し、電気化学的に粗面化されかつ
陽極化されたアルミニウム箔に毎分100回転
で回転塗布する。

乾燥したサンプルに、水96.5重量部中のポリ
ビニルアルコール3.5重量部及びラウリル
エーテル硫酸ナトリウム1.0重量部から成る粘
度約16 cpの溶液を塗布し、次いで乾燥する。
更に例1に記載したようにして処理する。第

IV表は得られたサンプルの相対的な感光性を示
すものである。

第 IV 表

開始剤 I 型	開始剤 II 型	テスト番号	段の数
I 18		24	1
	II 14	25	0
	II 11	26	0
	II 2	27	像なし
	II 15	28	0
	II 12	29	0
	II 13	30	0
	II 6	31	0
I 18	II 14	32	7
I 18	II 11	33	4
I 18	II 2	34	12
I 18	II 15	35	8
I 18	II 12	36	5
I 18	II 13	37	6
I 18	II 6	38	11

例 3

本例は式Iの種々異なる開始剤化合物への、

式IIの開始剤化合物の影響力を示すものである。

テストは例2と同様にして実施した。式Iに
相応する開始剤として数種の化合物を使用し、
式IIの開始剤はII 1の化合物であつた。

結果を下記第V表に示す：

第 V 表

開始剤 I 型	開始剤 II 型	テスト番号	段の数
I 1		39	1
I 9		40	5
I 17		41	4
I 18		42	1
I 28		43	0
	II 1	44	1
I 1	II 1	45	10
I 9	II 1	46	12
I 17	II 1	47	12
I 18	II 1	48	11
I 28	II 1	49	8

例 4

本例は開始剤系の2成分の混合比をその協力

作用効果を失うことなく変えることのできる限
界幅を示すものである。

メチルメタクリレート8.5重量部とメタ
クリル酸1.5重量部とから成る、平均分
子量約43000の共重合体

トリメチロールエタントリアクリレート 140.0重量部

例2で使したブルー染料 1.5重量部

をエチレングリコールモノエチルエーテル1400.0
重量部に溶かす。

この種の一連の溶液を、開始剤I 1又は開始
剤II 1 5.0重量部、又はこれらの2種の開始
剤の混合物5.0重量部と混合する。

テストは例2及び例3に記載したテストと正
確に一致して実施する。結果は次の第VI表に
とめる。

第 VI 表

開始剤 I 型	開始剤 II 型	テスト番号	段の数
5.0重量部		39	1
4.0重量部	1.0重量部	50	8
3.0重量部	2.0重量部	51	9

第Ⅳ表

開始剤		テスト番号	段の数
I 型	II 型		
I 18		56	1
I 18	II 1	57	9
I 29		58	像なし
I 29	II 1	59	4
I 31		60	1
I 31	II 1	61	6
	II 1	62	1

例 5

本例では10位に種々異なる置換分を有する式Iに相当する化合物を比較する。

メチルメタクリレート87.5重量部と
メタクリル酸12.5重量部とから成る、
平均分子量35000の共重合体

トリメチロールエタントリアクリレート 140.0重量部

例2に記載したブルー染料 1.5重量部

をエチレングリコールモノエチルエーテル1400.0重量部に溶かす。

この一連の溶液を開始剤5.0重量部又は2種の開始剤の各々2.5重量部と混合する。

各サンプルを例1におけるようにして評価し
その結果を次の第Ⅳ表にまとめる。

例 6

本例は、多数の不飽和高分子化合物を含む感光性複写組成物においても、本発明による開始剤系の協働作用が完全に効果を発揮することを示すものである。

一連の溶液を、2-メチル-2-メトキシベンジノン-4 2900.0重量部中のジアリルイソフタレートプレポリマー360.0重量部及びペンタエリトリットトリアクリレート90.0重量部から製造する。

これらの溶液の各々を、単一開始剤16.0重

量部、又は式I及び式IIの2種の開始剤各8.0重量部より成る混合物と混合し、次いで溶液を、固体物質が完全に溶解するまで攪拌する。溶液を濾過し、機械的に粗面化されたアルミニウム箔上に毎分100回転で回転塗布する。塗布されたアルミニウム箔を50℃で15分間乾燥し、次いで真空炉内で21段のハーフトーン階段線(コダック社製: "Photographic Step Tablet" No. 2)の下方で、8000Wキセノン・スポット・アーク灯を用い72cmの間隔で露光する。

露光後、サンプルを1,1,1-トリクロルエタン中に60秒間浸し、次いで仕上げ溶剤をスプレーする。次いでプレートを、アラビアゴム(14°Be)80.0容量部、硝酸(85%)12.0容量部、弗化水素酸(50%)0.2容量部、H₂O₂(30%)0.5容量部及び水7.3容量部から成る、西ドイツ特許出願公開第1940280号公報に記載された腐食液を用いてコトンパッドで45秒間処理する。

次いで像個所を油性インキで着色する。相対的な感光性を例1に記載したと同じ方法で比較する。

評価の結果は次の第Ⅳ表にまとめる。

第Ⅳ表

開始剤		テスト番号	段の数
I 型	II 型		
	II 1(8.0重量部)	63	8
	II 1(16.0重量部)	64	8
I 2		65	4
I 2	II 1	66	13
I 4		67	7
I 4	II 1	68	14
I 6		69	6
I 6	II 1	70	15
I 7		71	5
I 7	II 1	72	13
I 8		73	8
I 8	II 1	74	13
I 9		75	8
I 9	II 1	76	15
I 12		77	3
I 12	II 1	78	14

I 13		79	3
I 13	■ 1	80	13
I 15		81	8
I 15	■ 1	82	15
I 16		83	7
I 16	■ 1	84	16
I 17		85	7
I 17	■ 1	86	15
I 24		87	3
I 24	■ 1	88	13
I 29		89	3
I 29	■ 1	90	13
I 30		91	1
I 30	■ 1	92	14
I 33		93	6
I 33	■ 1	94	16

例 7

エチレングリコールモノエチルエーテル 1400.0 重量部中の、メチルメタクリレート 85 重量部及びメタクリル酸 15 重量部の共重合体 140.0 重量部、トリメチロールエタントリアクリレート 140.0 重量部、例 2 に記載したブルー染料

例 8

エチレングリコールモノエチルエーテル 1400.0 重量部中の、メチルメタクリレート 85 重量部及びメタクリル酸 15 重量部の共重合体（分子重約 43000）140.0 重量部、トリメチロールエタントリアクリレート 140.0 重量部、例 2 で使用したブルー染料 1.6 重量部、化合物 I 9 2.5 重量部及び化合物 II 2 2.5 重量部の溶液を濾過し、薄いクロムメッキ層を設けた真鍮プレートのクロム表面に、遠心分離器により同転染布し、その後プレートを乾燥する。

次いでプレートに例 2 に記載したポリビニルアルコール及びラウリルエーテル硫酸ナトリウムの水溶液を染布し、再び乾燥する。

複写型枠中でポジのオリジナルの下方で 2 分間露光した後（8 KW のキセノン・スポット・アーク灯を使用し、72 cm の距離から）、プレートを例 1 で使用したアルカリ現像液を使用し綿パッドで擦ることにより現像する。

次いでプレートを、 CaCl_2 4.24%、 ZnCl_2

特開昭52-82415(2)

1.5 重量部、化合物 I 18 2.5 重量部及び化合物 II 14 2.5 重量部から成る、テスト 32（第 IV 表）に記載した溶液を濾過し、電気化学的に粗面化しかつ陽極化したアルミニウム箔上に毎分 100 回転で回転染布する。

染布したプレートを、真空空気乾燥器中で乾燥し、次いで再び例 2 に記載したポリビニルアルコール及びラウリルエーテル硫酸ナトリウムの水溶液で染布し、乾燥する。

ネガのオリジナルの下方で、8 KW キセノン露光装置中で 72 cm の間隔をおいて露光した後、プレートを、水中のメタ珪酸ナトリウム、ポリエチレングリコール 600.0、レブリン酸及び水酸化ストロンチウムを含む例 1 に記載したアルカリ現像液を使用し綿パッドを用いて現像する。1% 硝酸溶液で擦つた後、プレートの像側所を油性インキで着色する。

こうして得られた平版印刷板は、オフセット機で数万の完全な印刷物を印刷するのに使用することができる。

9.8%、HCL 10.8% 及び H_2O 37% から成る市販のクロム腐食剤でエッチングして、クロム層を 2 分以内に腐食除去する。水で洗いだ後、アセトン中にプレートを浸漬することによつて複写層を除去し、像を再び湯で洗いし、1% 稀 H_3PO_4 で擦り、最後に両性インキで着色する。

平版印刷用の完全な多層印刷板が得られ、これから極めて多数の印刷が可能である。

例 9

西ドイツ特許出願公開第 2203732 号公報の例 12 には、ポリ（メチルビニルエーテル/無水マレイン酸）及びアリルアミンから得られた光架橋可能な化合物の製造が記載されている。

このポリマー 600.0 重量部、トリメチロールエタントリアクリレート 100.0 重量部、化合物 I 1 8 重量部及び化合物 II 1 8.0 重量部をメチルエチルケトン 1400.0 重量部に溶かし、溶液をナイロン布地（1 cm 当り約 80 メッシュ）に施し、乾燥する。染布布地を、8 KW

キセノンランプを72cmの間隔を置いて使用してポジのオリジナルの下方で4分間像に依じて露光し、得られる像をアセトンで現像する。こうして有用なシルクスクリーンが得られる。

例 10

塗布溶液を、メチルエチルケトン2000.0重量部及びエチレングリコールモノエチルエーテル2000.0重量部中の、スチレン/無水マレイン酸共重合体400.0重量部、 α -メチルスチレン/ビニルトルエン共重合体200.0重量部、平均分子量30,000~35,000のポリビニルブタリル25.0重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート500.0重量部、化合物Ⅰ1.0重量部及び化合物Ⅱ1.4重量部から製造し、濾過する。

フェノール樹脂ペーパーのベースに積層された厚さ35 μ mの銅箔にこの溶液を塗布する。乾燥した後この層に厚さ1~2 μ mのポリビニルアルコール層を被覆する。

塗布した銅プレートを8 KW キセノンランプ

支持材に、得られる乾燥層が32g/m²の重量を有するように塗布する。

市販の積層装置を用いて、塗布フィルムを銅及び厚紙の層から成る複合材料の銅表面に積層する。

ラミネートをキセノンランプ8 KWを用いて、回路図を示すポジのオリジナルの下方で2分間露光した後、保護フィルムを除去し、回路図の像を0.8%の濃度の炭酸ナトリウム溶液で現像する。

銅回路を電着法により強化し、次いで鉛-錫層で電着法により被覆する。

レジスト層をアセトンに浸漬することによつて除去する。最後に厚紙をFeCl₃溶液中でエッチング除去し、こうしてプリント回路の写真製造を完結させる。

代理人 井岡士 ローランド・ゾンデルホフ

(専か1名)

特開昭52-82415(13)

を使用して回路図を示すネガのオリジナルの下方で2分間露光する。次いで例1で使用した水性アルカリ現像液を用いて現像し、50℃で水性FeCl₃溶液でエッチングする。

銅は露呈された個所で腐食され、電気工業で使用されるタイプの印刷回路が得られる。

例 11

メタクリル酸25重量部、n-ヘキシルメタクリレート62.5重量部、及びメチルメタクリレート12.5重量部から成るターポリマー(結合剤として) 700.0重量部

西ドイツ特許出願公開第2064079号公報の例1に記載されたモノマー(2,2,4-トリメチルヘキサメチレン-ジイソシアネートと β -ヒドロキシ-エチルメタクリレートとの反応生成物) 560.0重量部

トリエチレングリコールジメタクリレート 15.0重量部

例2で使用したブルー染料 2.0重量部

化合物Ⅰ 28 5.0重量部

化合物Ⅱ 6 5.0重量部

をメチルエチルケトン2500.0重量部及びエチルアルコール2000.0重量部に溶かす。

溶液を濾過し、ポリエチレンテレフタレート